

# A PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

(43) Date of publication of application: 18.08.1989

(51)Int.CI.

G03G 5/06 CO9B 57/00

(21)Application number : 63-032080

(22)Date of filing:

15.02.1988

(71)Applicant: BRIDGESTONE CORP

(72)Inventor: YOKOYAMA MASAAKI

KITAMURA TAKASHI

# (54) CHARGE TRANSFER AGENT FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the charge transfer agent having excellent charge transferrability and high safety and allows electrostatic charge to positive on the surface thereof by incorporating a compd. having a diphenoquinone structure into said agent.

CONSTITUTION: The transfer of the electrons in the org. photosensitive body is executed by the hopping transfer utilizing the overlaps of the electron clouds at the lowest unoccupied level in the charge transfer material molecule as the electrons generated in a charge generating material are implanted to the lowest unoccupied level. An electron-accepting compd. without having such a chemical structure and substituent which do not hinder an intermolecular interaction or electron transfer is, therefore, incorporated as the charge transfer material into said agent. The compd. having the diphenoquinone structure is, thereupon, incorporated as the charge transfer material into the charge transfer agent. The compd. exhibits the excel lent electron-accepting property even if said compds. has no electron-withdrawing groups such as cyano group and nitro group in structure. Thus, the compd. is capable of increasing the compatibility with resins without degrading the charge transferrability by incorporating various substituents therein. The charge transfer agent which has the good charge transferrability and the high safety and allows the electrostatic charge to positive on the surface thereof is thereby obtd.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspio)

⑩特許出願公開

# @ 公 開 特 許 公 報 (A) 平1-206349

®Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

@公開 平成1年(1989)8月18日

G 03 G 5/06 C 09 B 57/00 3 1 1 690

6906-2H Z-7537-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

60発明の名称

電子写真感光体用電荷輸送剤

②特 願 昭63-32080

隆

**②出 顧 昭63(1988)2月15日** 

一個発明者

横 山 正

大阪府豊中市新千里東町 2-5 A22-208

@発明者 北村

大阪府大阪市東淀川区豊新2-13-2-806

勿出 願 人 株式会社プリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

四代 理 人 弁理士 小島 隆司

明細雪

1、発明の名称

電子写真感光体用電荷輸送剂

### 2. 特許請求の範囲

1、ジフェノキノン構造を有する化合物を含む することを特徴とする電子写真感光体用電荷輸送 網。

3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、電子輸送能を有する電子写真感光体 用電荷輸送剤に関し、更に許述すると、その表面 を正に存電することができる電子写真用感光体の 電荷輸送材料として好適に用いられる電荷輸送剤 に関する。

## 従来の技術及び発明が解決しようとする課題

従来、電子写真方式の感光体としては主にアモルファスセレンが用いられてきたが、製造コストや廃棄上の問題があるため、有機光導電性化合物 を用いた電子写真感光体に代替されつつある。こ の有機感光体は製造が比較的容易であること、設性がなく取り扱いにあまり注意を要さないこと、更に有機物特有の材料。 実際に有機物特有の材料。 実際に有機の研究がなされ、実際に中、る。これら電子写真用感光体には、積層タイプのものとがあるが、有機光導電性化の合物を用いた感光体は一般に光照射により電荷を開いられる。 生する電荷発生層と、生じた電荷をはる。 こして発生する電荷発生層と、生じた電荷をはる。 こして発生する。 電荷輸送層に加いられる電荷を探っている。 というプリン、ヒドラゾリン、トリフェニルアミン講導体のような低分子化合物が用いられている。

しかし、これらの電荷輸送剤はいずれも正孔移 動能を有するため、感光体の表面を負に帯電する 現像方式がとられているのがほとんどであり、こ の場合、用いられるトナーは従来のセレン感光体 のものが利用できず、また高品質のものが少ない のが現状である。更にこのように感光体表面を負

特開平1-206349 (2)

に帯電させる場合、帯電時に空気中の酸素との反 (2) 応によりオゾンが発生し、環境を寄するばかりで はなく、は光体表面も劣化させるという問題があ る。また一方において、積層處光体の感光期の構 成を逆にして、電荷輸送層を下側に、電荷発生層 を上側に設けた正布鑑型稜層感光体が開発されて いるが、帝電能位が低く、耐期性が劣るため、電 荷発生暦上にさらに保護暦を設けると行った複雑 な構造となっている。これらの問題を解決するに は、電子輸送館を有する電荷輸送材料を電荷輸送 度に用いることにより表面を正に存電するように した感光体を構成すればよく、この電子輸送館を 有する健荷輸送材料としては、2,4,7-トリニ トロ・9-フルオレノンが知られている。しかし、 この物質はすべての電子写真感光体に有効なもの ではなく、また尭盛性を有することからその使用 が中止されており、他に有効な材料は報告されて いないのが現状である。

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、優れた電子輸送能を有し、かつ安全性が高く、その

費を帯びるものである。従って、電荷輸送材料と しては、分子間相互作用や電子の移動を妨げるような化学構造や置換基を持たない電子受容性の化 合物が用いられる。

ここで、感光体を構成する場合、通常電荷輸送 材料はカーポネート樹脂等の高分子パインダー中 に分散して電荷輸送服等を構成するが、一般に電 子受容性の化合物は樹脂との相溶性が悪いため、 樹脂に多量に分散して用いることが困難である。 何えば、先に示した 2 , 4 , 7 - トリニトロ - 9 -フルオレノンは通常の有機溶媒に溶け難く、樹脂 にある程度の量を分散させることは困難である。 この場合、分散樹脂との相溶性を改善する方法と して、電子受容性の化合物に電子供与性の置換基 を導入することで結晶性を低下させ、相溶性を増 すことが考えられるが、上記の2,4,7~トリニ トロ・9-フルオレノンなどの電子受容性化合物 は、その電子受容能がニトロ基やシアノ基などの 低子吸引性の基による部分が大きいために、電子 供与基を導入することにより電子受容性が低下し、

表面を正に帯電することができる電子写真用感光 体の電荷輸送材料として好適に用いられる電荷輸 送剤を提供することを目的とする。

# 課題を解決するための手段及び作用

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検 計を行った結果、ジフェノキノン構造を有する化 合物が優れた電子輸送能を有し、かつ安全性も高 く、電子写真用感光体の電荷輸送材料として好適 に用いられることを知見し、本発明を完成するに 至ったものである。

従って、本発明はジフェノキノン構造を有する 化合物を含存することを特徴とする電子写真感光 体用電荷輸送剤を提供するものである。

以下、本発明につき更に群しく説明する。

有機感光体において電子の移動は、電荷発生材料中で生じた電子が電荷輸送材料分子中の最低空準位の電子雲の重なりを利用してホッピング移動するものとされている。即ち、負電荷(電子)輸送材料は電子に対して電子受客体として機能し、アニオンラジカルの性

電子輸送能が発現しなくなる場合がある。

これに対し、本発明の電荷輸送剤に電子輸送物 関として含有されるジフェノキノン構造を有する 化合物は、その構造上シアノ基やニトロ基のよう な電子吸引基がなくても優れた電子受容性を示し、 種々の置換基を導入することにより、電子輸送大 を低下させることなく、樹脂との相溶性を増大さ せることができ、従って表面を正に帯電させる することができ、従って表面を正に帯電さ することができ、従って表面を正に帯電さ することができ、従って表面を正に帯電さ することができる場合に、その電荷輸送 材料として野連に用いられるものである。

ここで、ジフェノキノン構造を有する化合物と しては、下記一般式(1)

で示されるものを例示することができる。なお、 式中R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup> には制限はなく、種々のものを導入 することができるが、特に化合物の電子受容性と 樹脂相溶性とのバランスから水濃原子又は炭素数 1~20のアルキル法、シクロアルキル法、アリ ール基、ニトロ基、シアノ基等の電子吸引性基やアミノ基、アルコキシ基等の電子供与性基などが好ましい。また、これらR'~R'は互に同一であっても異種のものであってもよい。

この上記式(1)で示されるジフェノキノン化合物として具体的には、

倒脂、スチレンーブタジエン共宜合体、塩化ビニリデンーアクリロニトリル共宜合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共宜合体、ポリビニルカルパゾール等が挙げられる。これらの結婚剤は、単独試いは2個以上混合して用いられるが、本発明で使用できる結布剤はこれらに限定されるものではない。

この結者剤の配合量は、特に制限されないが、 ジフェノキノン構造を有する化合物100重量部 に対して50~400重量部とすることが好まし い。

本発明の電荷輸送剤は、上述したように、その 表面が正に容電する電子写真感光体の電荷輸送材料として好適に用いられるものであり、単層電子 写真感光体の電荷輸送材料として用いる場合は電 研発生材料と組合せて感光層を、また秩層電子写 真感光体を構成する場合には電荷輸送層を形成す ることができる。

この場合、感光周又は電荷輸送層を形成する方法に制限はなく、通常の方法を採用できる。例えば、単層感光体を構成する場合は、上記ジフェノ

)などが挙げられるが、本発明に用い得るものとしてはこれらに限定されず、ジフェノキノン構造を有する化合物であればいずれのものでもよく、例えば、上記一般式(1)で示される化合物の2最体や3量体であってもよい。

キノン化合物と結着剤とを有機溶媒中に混合・溶 解して本発明に係る世荷橋送剤の溶液を構成し、 この電荷輸送剤潜放にボールミルなどにより微粉 砕したフタロシアニン顔料、アン顔料、ペリレン 超料等の電荷発生材料を所定量加入て導電性支持 体上に強布した後、乾燥することにより感光層を 形成し、感光体を構成する方法、また積層感光体 を構成する場合は、導電性支持体上に形成された 電荷発生層上に上記電荷輸送剤の溶液をそのまま **塗布した後、乾燥することにより電荷輸送層を形** 成して感光体を構成する方法などが好適に採用さ れる。ここで、種園感光体を構成する場合、電荷 発生層を構成する電荷発生材料としては特に制限 されず種々のものを使用し得、例えば、チタニン フォロシアニン。クロロインジウムフタロシアニ ン、マグネシウム、フタロシアニン、鉛フタロシ アニン、亜鉛フタロシアニン等のフタロシアニン 顔料やピスアゾ顔料などを挙げることができ、こ れら電荷発生材料を用いて電荷発生層を形成する 場合、上記した結若剤と組合せて使用することが **5** \_

できる.

また、積層感光体を構成する場合においては、 支持体上に適当な中間層を設け、これを介して電 荷発生層を形成しても良く、この場合中間層は、 積層型感光体の帯電時における導電性支持体から の感光層への電荷の注入を阻止すると共に、感光 層の導電性支持体への接着性を高める役割を果た す。この中間層は酸化アルミニウムなどの金属酸

ベンゼン30歳に溶解させ、別に水酸化カリウム10g、フェリシアン化カリウム17.5gを100歳の水に溶解させた。 窒素気流下、水冷下でこの水溶液にベンゼン溶液を滴下した。 液体 電温に及して6時間機神し、反応を、流下を、反応後ベンゼン層を感覚により取り除き、を使かしたより再結晶し、 然色の金属光沢を有するサイにより再結晶し、 然色の金属光沢を有するサイにより再結晶の上記(4)式で示されるジフェノキノケ化合物を得た。 酸点229~230℃、元素分析値(計算値) H:9.99(9.87); C:82.02(82.30)、遠元電位-0.55 V(Pt電極:vs.

<u>合成例2(J.Chem.Soc.,2823(1956)</u>に記載され れている方法)

2.6 - ジメチルフェノール 6.1 g をエチルアルコール 100 m に溶解させ、別に水酸化ナトリウム 4.0 g、フェリシアン化カリウム 49.5 g を 300 m の水に溶解させた。 窓 素気 流下、 氷冷下でこの水溶液に先のアルコール溶液を約 2 時間

化物或いは前記の結着剤と同様の高分子重合体の ほかにゼラチン、カゼイン、恐労、エチルセルロ ースなどを用いることができる。

## 発明の効果

(4)

以上説明したように、本発明の電荷輸送剤は、 良好な電子輸送能を有し、かつ安全性が高く、感 光体の電荷輸送材料として好適に使用し得るもの である。従って、この電荷輸送剤を電荷輸送材料 として用いることにより良好な感光体特性を有し、 かつ表面を正に審電することができる電子写真用 感光体を得ることができる。

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

なお、実施例に先立ち、本発明輸送剤に含有されるジフェノキノン構造を有する化合物の合成例 を示す。

<u>合成例1(J. Org. Chem., 23, 755(1958)</u>に記載されている方法)

2,6 - ジ(tert - ブチル)フェノール 2.1 g を

かけてゆっくりと滴下した。滴下終了後、室温に戻して3時間選押し、反応させた。反応により生成した位色の固体を泛別し、水洗した。これを乾燥させ、エーテルで洗い、暗位色の上記(2)式で示されるジフェノキノン化合物を得た。融点212~215℃、元素分析値(計算値)H:6.69(6.71); C:79.43(79.77)、還元電位-0.42V(Pt電極:vs.SCE)。

<u>合成例 3 (J.Org. Chem., 36, 219 (1971)</u> に記載されている方法)

2,6-ジフェニルフェノール10.0g、塩化網0.8gをブチロニトリル100歳に溶かした溶液に酸素を吹き込みながら100℃で5時間反応させた。反応終了後、室型に戻し、2日間放置し、折出した金属光沢の緑色の結晶を沪別し、上記(3)式で示されるジフェノキノン化合物を得た。融点290℃(分解)、元素分析額(計算値)H:5.01(4.85); C:87.21(88.50)、マススペクトルの規ピーク490、遠元電位-0.18V(Pt電極:vs.SCE)。

## 特開平1-206349 (5)

#### (実施例1)

チタニルフタロシアニン(山陽色素(株)額)を O.18gに塩化メチレン4.5mを加えた液をポ ールミルで12時間分散した後、これに結着剤と してポリビニルブチラール樹脂を0.37gとシ クロヘキサノン1.0畝を加え、更にポールミル で2時間分散し、電荷発生剤分散液を得た。これ を網基板上にワイヤーパーで塗布し、60℃で4 時間乾燥させ、膜厚約0.5mの電荷発生層を形 成した。これに合成例1の方法によって得た化合 **物 0 . 0 5 g、及びポリカーポネート樹脂 0 . 1 3** gを電荷輸送剤としてペンゼン O. 8㎡、塩化メ チレン0.5歳の混合溶媒中に溶解させた強布液 を、ワイヤーパーにて乾燥後の誤厚が約6皿にな るように逸布して、ジフェノキノン構造を有する 化合物がポリカーポネート機脂に分散された電荷 輸送剤からなる電荷輸送閥を形成し、電子写真用 感光体を作裂した。

この電子写真用感光体について、節電複写紙試 動装置(川口電機製、EPA-8100型)を用い

上に塩荷発生層を形成した。これに実施例1と同様にジフェノキノン構造を有する化合物がポリカーボネート樹脂に分散された電荷輸送剤からなる 電荷輸送層を形成し、電子写真用感光体を作製した。

この電子写真用感光体について、実施例1と同様にして感光体特性を評価した。結果を第2表に示す。

第	2	<b>*</b>

照射光	白色光	800nm光
V.(V)	442	4 3 4
V,(V)	4 2 6	4 2 1
E s •	2 5 (lux·s)	3 2 ( µ J / œl)

上記第1表及び第2表の結果より、本発明の電荷輸送剤を電荷輸送剤に用いることにより、その表面が正に帯電する電子写真用感光体が得られることが確認された。

(5) 感光体特性を評価した。測定は存電圧+6. 0 K Vで瞬間存電させた時の表面電位 V。(存電電位)、 その後 2 秒間時状態で放置した後の表面電位 V、、 次いでタングステンランプを光源とした白色光ま たは干渉フィルターを用いて分光した波長 8 0 0 amの光を照射し、表面電位 V、を半分に減衰させ るのに要した露光量 E。(半減露光量)を求めた。 結果を第1表に示す。

第 1 表

服 射 光	白色光	800nm光
v.(v)	440	4 2 1
V,(V)	4 1 8	4 0 1
E	7 2 (lux·s)	62(µJ/al)

#### (寒悠例2)

実施例1において、チタニルフタロシアニンの 代わりに鉛フタロシアニン(東京化成工業(株)製) を O. 2 1 g 用い、実施例1と同様にアルミ基板 This Page Blank (uspto)